

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10223233 A**

(43) Date of publication of application: **21.08.98**

(51) Int. Cl.

H01M 4/86
H01M 8/10

(21) Application number: **09039828**

(22) Date of filing: **06.02.97**

(71) Applicant: **JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD**

(72) Inventor: **SAITO SATORU**

**(54) ELECTRODE FOR FUEL CELL, AND
ELECTRODE ELECTROLYTE FILM JOINT BODY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode for a fuel cell high in catalyst efficiency by providing a catalyst layer, containing the carbon fiber together with the catalyst, a water repellent, a solid polymer electrolyte on the surface of a porous base body to allow the solid components in the catalyst layer to be entangled with the carbon fiber and to prevent the solid components from entering the porous base body.

SOLUTION: A catalyst layer is provided on a surface of a porous base body of a gas diffusion layer, such as carbon paper to obtain an electrode for a fuel cell. The catalyst such as the solid polymer electrolyte and

platinum-carried carbon, the water-repellent such as polytetrafluoroethylene polymer, and the carbon fiber are contained in the catalyst layer. The catalyst layer is formed by uniformly mixing and diffusing the solid particles and carbon fiber in the solvent such as ethyl alcohol, and applying the solution to the surface of the porous base body, which is preferably treated with the water repellent in advance, and drying the applied solution. At this time, the solid particles are entangled with the carbon fiber to prevent the porous base body from flowing into pores of the porous base body. The gas diffusion property of the porous base body is kept high, and the utilization efficiency of the catalyst is improved.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-223233

(43)公開日 平成10年(1998) 8月21日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 4/86
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 4/86
8/10

B

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-39828

(22)出願日 平成9年(1997) 2月6日

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72)発明者 斉藤 哲

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 燃料電池用電極および電極電解質膜接合体

(57)【要約】

【課題】 ガス拡散電極の多孔質基体の表面や内部には直径50ミクロン程度の細孔が存在し、1ミクロン以下の貴金属触媒粒子やカーボン粒子等を含む混合体は内部に入り、これらの混合体が多孔質基体の内部にも存在するために、その細孔をふさいで、多孔質基体中の反応ガスの拡散速度を低下させ、また、この混合体がすべて完全に連続したものとはならず、電気的に孤立して電気化学反応に利用されず、その結果触媒利用率を低下させる、という問題があった。

【解決手段】 アルコールなどの溶媒中に貴金属触媒粒子・カーボン粒子・高分子電解質・ポリテトラフルオロエチレン粒子を分散させた触媒分散溶液に炭素繊維を混入した溶液を、多孔質基体の表面に塗布あるいは噴霧し、乾燥して溶媒を除去し、多孔質基体の表面に炭素繊維を含む触媒を取り付ける。



カーボンペーパー

0.4mm

ナフィオン 115

0.1mm

【特許請求の範囲】

【請求項1】多孔質基体表面に炭素繊維を含む触媒層を備えたことを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項2】触媒層中に固体高分子電解質を含む、請求項1記載の燃料電池用電極。

【請求項3】触媒層中に白金担持カーボンを含む、請求項1又は請求項2記載の燃料電池用電極。

【請求項4】触媒層中に撥水剤を含む、請求項1又は請求項2記載の燃料電池用電極。

【請求項5】多孔質基体がカーボンペーパーである、請求項1記載の燃料電池用電極。

【請求項6】多孔質基体が撥水剤で処理された、請求項1記載の燃料電池用電極。

【請求項7】撥水剤がポリテトラフルオロエチレン系ポリマーである、請求項4又は請求項6記載の燃料電池用電極。

【請求項8】多孔質基体表面に炭素繊維を含む触媒層を備え、触媒層中に固体高分子電解質を含む燃料電池用電極と、固体高分子電解質とからなる、燃料電池用電極電解質膜接合体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、触媒層を有する燃料電池用電極および電極電解質膜接合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、イオン導電体である電解質の両側に2つの電極を取り付け、一方の電極に酸素や空気などの酸化ガスを供給し、他方の電極に水素や水素ロカーボンなどの燃料（還元剤）を供給し、電気化学反応を起こさせて電気を発生させるものである。

【0003】燃料電池は、使用する電解質によってアルカリ型・りん酸型・固体高分子型・熔融炭酸塩型・高温酸素イオン導電性固体電解質型などのいくつかの種類に分けられる。このうち、電解質にイオン交換膜を使用する固体高分子電解質型燃料電池は、構造が簡単で小型化が可能で、作動温度が100℃以下であり、反応生成物が水のみで有害物質を排出せず、発電効率がきわめて高いという利点を持つため、将来の移動体（電気自動車）用電源や可搬型独立電源として大いに期待され、世界中で開発が進められている。固体高分子電解質としては、パーフロオロカーボンスルホン酸系ポリマーやスチレンジビニルベンゼン系ポリマーなどのイオン交換樹脂の薄膜などがよく知られている。

【0004】固体高分子電解質型燃料電池用ガス拡散電極は、従来、白金やパラジウムなどをカーボンに担持した触媒とディスパージョンポリテトラフルオロエチレンなどの撥水剤と高分子電解質をアルコールなどの適当な溶媒に溶解・分散した触媒分散溶液を、多孔質基体表面に塗布や噴霧で取り付け、乾燥して溶媒を除去する方法

で作製されていた。

【0005】この方法で得られたガス拡散電極の触媒層は、その内部に触媒、カーボン、高分子電解質を含むため、良好な電子・イオン混合伝導体となり、電極反応が三次元的に起こるために、燃料電池の特性は大きく改善された。また、ガス拡散電極の多孔質基体としては、主に軽量で機械的強度が大きく、ガス透過性の良いカーボンペーパーが使用されてきた（特開平4-162365）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、多孔質基体としてカーボンペーパー、カーボン焼結体、発泡金属などを使用し、その表面に触媒分散溶液を塗布あるいは噴霧で取り付ける場合、多孔質基体の表面に存在している直径20ミクロン以上の細孔が問題になる。例えばカーボンペーパーは、直径数ミクロン以下の直線状カーボン繊維の集合体であり、その表面や内部には直径50ミクロン程度の細孔が存在している。一方、触媒分散溶液に含まれる貴金属触媒粒子やカーボン粒子、さらに高分子電解質やポリテトラフルオロエチレン粒子の直径はいずれも1ミクロン以下であるため、触媒分散溶液の粘度を大きくした場合でも、貴金属触媒粒子・カーボン粒子・高分子電解質・ポリテトラフルオロエチレン粒子を含む混合体は、カーボン繊維の表面から内部に入る。その結果得られたガス拡散電極においては、貴金属触媒粒子・カーボン粒子・高分子電解質・ポリテトラフルオロエチレン粒子の混合体は表面に存在するだけでなく、カーボンペーパーの内部にも分布することになる。なお、多孔質基体にカーボンペーパー以外の材料を使用した場合も同様の問題が生じる。

【0007】このようなガス拡散電極では、貴金属触媒等を含む混合体が多孔質基体の内部にも存在するために、多孔質基体の細孔をふさいで、多孔質基体中の反応ガスの拡散速度を低下させ、また、貴金属触媒等を含む混合体がすべて完全に連続したものとはならず、電氣的に孤立して電気化学反応に利用されず、その結果触媒利用率を低下させる、という問題があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明燃料電池用電極は、アルコールなどの溶媒中に貴金属触媒粒子・カーボン粒子・高分子電解質・ポリテトラフルオロエチレン粒子を分散させた触媒分散溶液に炭素繊維を混入した溶液を、多孔質基体の表面に塗布あるいは噴霧し、乾燥して溶媒を除去し、多孔質基体の表面に炭素繊維を含む触媒層を取り付けたことを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】燃料電池には、アルカリ型・りん酸型・固体高分子型・熔融炭酸塩型・高温酸素イオン導電性固体電解質型など各種あるが、本発明になる電極は低温作動型の燃料電池、特に固体高分子型燃料電池に適

している。

【0010】本発明になる電極／電解質接合体の基本構成は、多孔質基体からなるガス拡散層と電解質層の間に触媒層を備えており、この触媒層中には、貴金属触媒粒子・カーボン粒子・高分子電解質・ポリテトラフルオロエチレン粒子・炭素繊維が含まれる。

【0011】貴金属触媒としては、白金、白金合金、パラジウム、パラジウム合金、その他燃料電池の電極に適した触媒を使用することができ、白金ブラックのようなこれら貴金属の微粉末あるいは貴金属を担持したカーボン粉末を使用することができる。

【0012】固体高分子電解質型燃料電池の場合、高分子固体電解質としては、パーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂膜やスチレンージビニルベンゼン共重合体系樹脂膜などの、各種イオン交換樹脂膜を使用することができる。

【0013】ガス拡散性多孔性基体としては、カーボンペーパー、カーボンとポリテトラフルオロエチレンの混練シート、カーボンの成形体、カーボンの焼結体、発泡金属なども使用することができる。

【0014】撥水剤材料としては、ポリテトラフルオロエチレンやテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体などを水溶液中に分散させたものを使用することができる。

【0015】本発明になる燃料電池用ガス拡散電極は次の方法で作製される。まず、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどの低級アルコールの単一あるいは混合溶媒中に、白金ブラックなどの触媒粒子あるいは触媒を担持したカーボン粉末を加えて混合し、これにディスパージョンポリテトラフルオロエチレンなどの撥水剤および高分子電解質のアルコール溶液を加え、均一に混合して触媒分散溶液とし、さらにアルコールを加えて粘度の低い溶液にしておく。さらに、短い炭素繊維の粉末を触媒分散溶液に加えて、炭素繊維が溶液中に均一に分散するように混合する。別に、多孔質基体をディスパージョンポリテトラフルオロエチレンなどの溶液中に浸漬し、乾燥・焼成して得た、撥水処理をほどこした多孔性質体を準備しておき、その表面に炭素繊維を分散させた触媒分散溶液を塗布あるいは噴霧によって取り付け、乾燥して、表面に炭素繊維を含む触媒層を備えたガス拡散電極を得る。このようにして得られた2枚のガス拡散電極の間に固体高分子電解質膜を、触媒を取り付けた面が固体高分子電解質膜側になるようにして挟み、ホットプレス法によって接合して、燃料電池用電極／電解質接合体を作製するものである。

【0016】このような構成とすることにより、ガス拡散層内部のガス拡散速度が大きく、しかも触媒利用率が大きく、その結果優れた電極特性を示す燃料電池用電極を得ることができる。

【0017】

【実施例】本発明になる燃料電池用電極の製造方法および構造を、好適な実施例を用いて詳述する。

【0018】【実施例1】まず、空隙率75%、厚み0.40mmのカーボンペーパーを10cm×10cmの大きさに切り、2-プロパノールで洗浄、乾燥したものを、ポリテトラフルオロエチレンを20重量%含むディスパージョンポリテトラフルオロエチレン水溶液中に数秒間浸漬し、取り出して自然乾燥した後、アルゴンカズ雰囲気下で350℃、10分間焼成する。得られた撥水处理済みカーボンペーパーには、カーボンペーパーに対し10重量%のポリテトラフルオロエチレンが取り付けられている。

【0019】別に、2-プロパノールで洗浄、乾燥したカーボンペーパーを小片に切り、乳鉢で粉碎し、短い炭素繊維の粉末を作製しておく。

【0020】つぎに、触媒分散溶液を作製する。まず、ステンレス製ビーカーに白金を10重量%含む白金担持触媒5gを入れ、水80mlを加えて攪拌し、さらに2-プロパノール80mlを加え、超音波を照射しながら攪拌機で1時間攪拌する。その後、ポリテトラフルオロエチレンを20重量%含むディスパージョンポリテトラフルオロエチレン水溶液を2ml加え、攪拌機で1時間攪拌する。さらに市販のナフィオン溶液（ナフィオン5重量%含む、アルドリッチケミカル社製）10mlを加え、超音波を照射しながら攪拌機で1時間攪拌し、さらに2-プロパノール50ml加えて超音波を照射しながら攪拌機で1時間攪拌して触媒分散溶液を得た。この触媒分散溶液に炭素繊維の粉末1gを加えて均一に攪拌した。

【0021】撥水处理済みカーボンペーパーの片面に、炭素繊維を含む触媒分散溶液を塗布し、自然乾燥の後、再度塗布・自然乾燥後、110℃で1時間乾燥して、片面に触媒層が取り付けられた燃料電池用ガス拡散電極A（本発明による電極）を得た。

【0022】比較のため、同じ撥水处理済みカーボンペーパーの表面に、炭素繊維を含まない触媒分散溶液を、同じ条件で塗布・乾燥して、片面に触媒層が取り付けられた燃料電池用ガス拡散電極B（従来の電極）を得た。なお、電極A、電極Bとも、触媒層の厚みは約0.05mm、電極表面の白金担持量は0.3mg/cm²とした。

【0023】つぎに、本発明になる電極Aと従来の電極Bの断面の、高分子電解質の分布状態を見るためにEPMA分析を行った。分析資料としては、ガス拡散電極を高分子電解質であるナフィオン115膜にホットプレスで接合したものを使用した。高分子電解質であるナフィオンはスルホン酸基を含んでいるため、イオウについてのEPMA分析を行い、その分布を比較した。なお、触媒分散溶液は均一に攪拌されているため、その濃度は異なるが、カーボンペーパー中の白金触媒の分布もスル

フオン酸基の分布と類似しているものと考えられる。

【0024】図1は本発明になる電極Aの断面のイオウの分布を示し、図2は従来の方法で作製した電極Bの断面のイオウの分布を示したものであり、図1および図2において黒点はイオウの存在を示している。図1および図2においてナフィオン115膜の内部には多くのイオウ、すなわちスルホン酸基が存在していることが示されている。図1に示した本発明になる電極Aでは、イオウは電極とナフィオン膜の間の触媒層にのみ存在しているのに対し、従来の電極Bでは、イオウは電極の内部にも存在し、しかもお互いに接触していない孤立した部分があることが示される。イオウの分布すなわちナフィオンの分布と白金触媒の分布は類似しているため、電極Aおよび電極Bの白金触媒の分布も図1や図2と同様と考えられる。すなわち、本発明になる電極Aでは白金触媒は電極とナフィオンの間の触媒層にのみ存在しているのに対し、従来の電極Bにおいては白金触媒は電極の内部にも存在し、しかもお互いに接触していない孤立した部分があることが示される。したがって、従来の電極Bにおいては、白金触媒やナフィオンがカーボンペーパーの内部にも存在して、ガスがカーボンペーパー中を拡散するのを妨げており、また、白金触媒が孤立していることは、その白金触媒が反応に関与せず、全体として白金触媒の利用効率を低下させていることが明かであり、本発明の電極Aでは、このような欠点を取り除かれるものである。

【0025】つぎに、本発明になる電極Aと従来の方法で作製した電極Bを使用し、それぞれ2枚の電極の間に固体高分子電解質膜としてのナフィオン115膜を、電極の触媒を取り付けた面がナフィオン膜側になるようにして挟み、140℃で3分間ホットプレスして接合し、燃料電池用電極／電解質接合体を作製した。そして片方の電極に空気を、他方の電極に水素を流して、燃料電池の特性を測定した。図3は*i*-*V*曲線を示したもので、大電流領域においては、従来の方法で作製した電極Bの特性に比べ、本発明になる電極Aの特性の方が優れてい

ることが示された。

【0026】

【発明の効果】本発明になる炭素繊維を含んだ触媒層を備えた燃料電池用ガス拡散電極は、触媒分散溶液を多孔質基体の表面に塗布あるいは噴霧する場合、炭素繊維の存在のために、触媒分散溶液に含まれる触媒粒子・カーボン粒子・ポリテトラフルオロエチレン・高分子電解質などの固体成分が炭素繊維にからまって、多孔質基体の内部まで流れ込むようなことは起こらない。したがって、多孔質基体の内部は触媒などの固形分にふさがれることなく元の空隙が保たれており、反応ガスの拡散速度が低下することはない。また、触媒がガス拡散電極の表面にのみ存在することは、ほとんどの触媒が反応に関与することになり、ムダな触媒はなく、その結果触媒利用率を高めることができるものである。

【0027】なお、炭素繊維は、軽くて細かい粉末にして触媒分散溶液中に均一に分散し易く、また、高電導性であるため、触媒層の電気抵抗を小さくする。

【0028】さらに、本発明になる触媒分散溶液中に炭素繊維を含ませて多孔質基体の表面に塗布あるいは噴霧し、炭素繊維を含む触媒層とする方法は、触媒分散溶液が多孔質基体の表面にのみ付着し、内部には侵入しないため、多孔質基体がカーボンペーパー以外のカーボンの焼結体や発泡金属などの表面に大きな孔を持つあらゆる基体にも有効である。

【0029】また、燃料電池の電極は一般に、多孔質基体の表面に触媒層を取り付けたガス拡散電極を使用しているため、本発明の電極は固体高分子電解質型燃料電池のみならず、その他の燃料電池にも適用可能である。

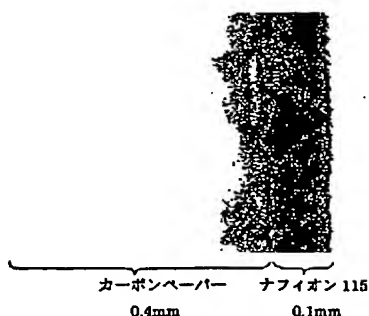
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明になる電極Aと高分子固体電解質接合体の断面の、イオウの分布を示す図

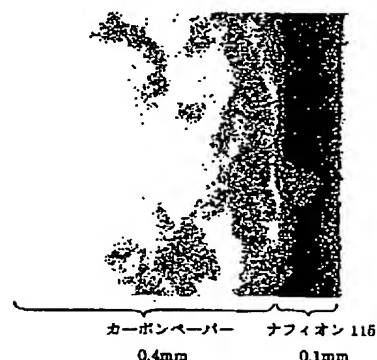
【図2】従来の電極Bと高分子固体電解質接合体の断面の、イオウの分布を示す図

【図3】本発明になる電極Aと従来の電極Bを使用した燃料電池の特性を比較した図

【図1】



【図2】



【図3】

